

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-218161

(43)Date of publication of application : 27.08.1996

(51)Int.Cl.

C23C 8/06

C25D 3/56

C25D 5/50

(21)Application number : 07-044918

(71)Applicant : HONDA MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 09.02.1995

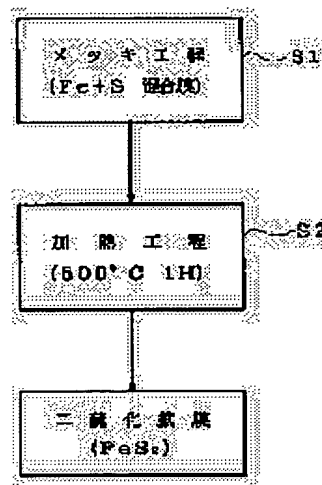
(72)Inventor : HIROSE YOSHITSUGU

## (54) PRODUCTION OF IRON SULFIDE THIN FILM

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a method of producing an iron sulfide thin film from a thin film of a mixture of iron and sulfur with a small change of volume.

CONSTITUTION: An iron sulfide thin film is produced by a process S1 for forming a plating film of a mixture of iron and sulfur on the surface of a substrate and a process S2 for heating the substrate on which the mixture film is plated in an atmosphere contg. sulfur at a prescribed temp. for prescribed time. In this way, since a change of volume caused when the formed thin film is sulfurized is relaxed, an iron disulfide thin film having good stickiness to a substrate is obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C	8/06		C 2 3 C 8/06	
C 2 5 D	3/56		C 2 5 D 3/56	A
	5/50		5/50	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-44918

(22) 出願日 平成7年(1995)2月9日

(71) 出願人 000005326

本田技研工業株式会社

東京都港区南青山二丁目1番1号

(72) 発明者 広瀬 佳嗣

埼玉県和光市中央1丁目4番1号 株式会

社本田技術研究所内

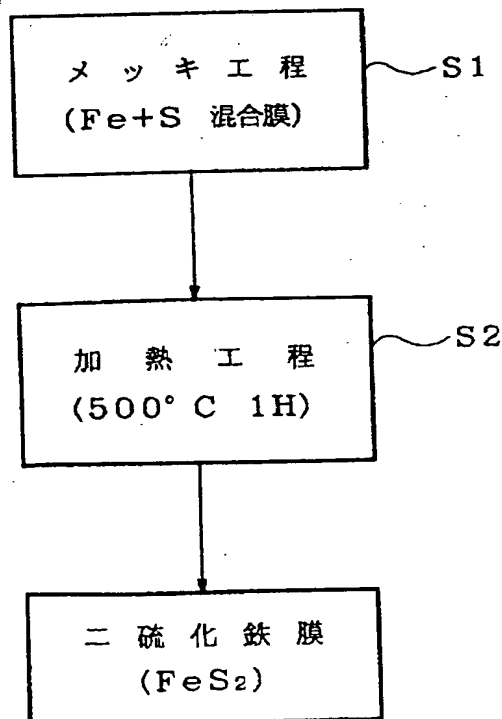
(74) 代理人 弁理士 大西 正悟

## (54) 【発明の名称】 硫化鉄薄膜の製造方法

## (57) 【要約】

【目的】 鉄と硫黄の混合薄膜から少ない体積変化で硫化鉄薄膜を製造することのできる製造方法を得る。

【構成】 基板表面に鉄と硫黄の混合膜をメッキ形成する工程 S1 と、この混合膜がメッキされた基板を、硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する工程 S2 とから硫化鉄薄膜を製造することとしている。これにより、形成された鉄膜を硫化させるときの体積変化を緩和させることができるため、基板に対して密着性のよい二硫化鉄薄膜を得ることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基板表面に鉄と硫黄の混合膜をメッキ形成する工程と、前記混合膜がメッキされた前記基板を硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する工程とからなることを特徴とする硫化鉄薄膜の製造方法。

【請求項 2】 前記混合膜をメッキ形成する工程が、鉄イオンとチオ硫酸イオンを含む電解液を用いた電気メッキ工程であることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化鉄薄膜の製造方法。

【請求項 3】 前記所定温度が約摂氏 500 度であり、前記所定時間が約 1 時間であることを特徴とする請求項 1 に記載の硫化鉄薄膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、硫化鉄薄膜の製造方法に関し、さらには基板との密着性が良好な硫化鉄薄膜の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】硫化鉄膜の製造方法としては、鉄膜の硫化法、MOCVD 法、ケミカルスプレー法、真空蒸着法、スパッタリング法等の方法が従来から知られている。そして、これらの方法によって製造された硫化鉄膜（特に「二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) 膜」）は、薄膜太陽電池における吸収層材料として用いることができる。吸収層材料として用いるためには、良質の二硫化鉄薄膜を迅速かつ簡便に基板上に成形することが、薄膜太陽電池を大量且つ、安価に生産する上で必要不可欠である。このため、上記各種の硫化鉄膜の製造方法のうちでは、電気メッキによって基板上に鉄膜を形成した後に硫化する方法が、吸収層材料としての二硫化鉄膜の製造方法として適した方法といえる。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、鉄膜を硫化する場合、鉄 ( $\text{Fe}$ ) から二硫化鉄 ( $\text{FeS}_2$ ) へ変化する際には体積が約 70% も減少するため、この体積変化や熱膨張率の違いから基板と二硫化鉄薄膜との密着性が低下し、二硫化鉄膜が基板から剥がれやすいという問題があった。

【0004】本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり、基板に対して密着性のよい硫化鉄薄膜の製造方法を提供することを目的としている。

## 【0005】

【課題を解決するための手段および作用】上記の目的を達成するために、本発明においては、メッキによって基板表面に鉄と硫黄の混合膜を形成する工程を経た後に、混合膜がメッキされた基板を硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する工程を経て硫化鉄薄膜を製造することとしている。これにより、鉄と硫黄の混合膜が硫化鉄に変化するときの体積変化を少なくすること

ができる。ここで、混合膜をメッキ形成する工程を鉄イオンとチオ硫酸イオンを含む電解液を用いた電気メッキ工程とし、加熱する工程を硫黄を含む窒素雰囲気中で約摂氏 500 度の温度において約 1 時間行う工程とすれば、体積変化をより少なくすることができる。なお、基板に対する密着性向上のため、硫化鉄薄膜における鉄と硫黄の組成比率は 1 : (0.2 ~ 2) とすることが好ましい。

## 【0006】

【実施例】以下、本発明の好ましい実施例について図 1 を参照しながら説明する。まず、基板上に鉄・硫黄 ( $\text{Fe}+\text{S}$ ) 混合膜を形成するためのメッキ工程 S1 について説明する。薄膜太陽電池の吸収層材料として二硫化鉄薄膜を用いる場合、その薄膜を形成するための基板としては、チタン ( $\text{Ti}$ ) 板、酸化インジウムと錫の合金 ( $\text{ITO}$ ) をガラス板にコーティングしたものもしくは、チタン膜をガラス板にコーティングしたもの等を用いる。そして、鉄イオンとチオ硫酸イオンを含む電解液である硫酸鉄アンモニウム ( $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) およびチオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) からなる溶液に、上記いずれかの基板を浸漬させて電気メッキを行い、基板上に鉄・硫黄 ( $\text{Fe}+\text{S}$ ) 混合膜を形成する。

【0007】ここで、図 2 を参照してチタン板上に鉄・硫黄 ( $\text{Fe}+\text{S}$ ) 混合膜を形成する電気メッキ工程 S1 について説明する。電気メッキ工程 S1 においては、電気メッキを行う前に基板となるチタン板  $\text{Ti}$  に前処理が行われる。この前処理は、フッ化水素 ( $\text{HF}$ ) : 硝酸 ( $\text{HNO}_3$ ) : 水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) = 4 : 4 : 200 の水溶液に 1 分間浸した後、純水で洗浄し、さらに純水中で超音波洗浄を行うものである。前処理を行ったチタン板  $\text{Ti}$  は、(マイナス) 側端子に繋がれ、+ (プラス) 側端子である対極に繋がれたプラチナ板  $\text{Pt}$  とともに電解液  $\text{L}$  に浸漬されて電気メッキされる。

【0008】電解液  $\text{L}$  は、水 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) 300 ml (ミリリットル) 中に、硫酸鉄アンモニウム 5.9 g、チオ硫酸ナトリウム 0.3 g を溶解させたものであり、pH (ペーハー) は 4 ~ 5 である。なお、電解液  $\text{L}$  は、攪拌装置 12 上に載置されたケース 10 内に貯留され、攪拌装置 12 によって回転する攪拌子 11 によって攪拌されている。そして、電流密度  $5 \text{ mA/cm}^2$  で 10 分間各電極への通電を行うことにより、チタン板  $\text{Ti}$  に鉄・硫黄 ( $\text{Fe}+\text{S}$ ) 混合膜をメッキする。なお、チタン板  $\text{Ti}$  へのメッキは表面のみ行えば良いため、裏面および各端面には析出が行われないように絶縁物によるマスキングを行う。

【0009】このような電気メッキ工程 S1 によれば、図 3 に示すように基板となるチタン板  $\text{Ti}$  の表面に鉄・硫黄混合膜  $\text{Fe}+\text{S}$  がメッキされるが、上記の条件で行われた電気メッキによって形成された鉄・硫黄混合膜  $\text{Fe}+\text{S}$  の組成は、鉄 ( $\text{Fe}$ ) 80.1%, 硫黄 ( $\text{S}$ ) 9.

(3)

5%, 酸素 (O) 10.3% となっている。

【0010】次に、上記の電気メッキ工程S1によって形成された混合膜を良質の二硫化鉄膜とするために、基板とともに混合膜を硫黄を含む窒素雰囲気中において所定温度で所定時間の加熱を行う加熱工程S2について図4を参照しながら説明する。加熱工程S2においては、上記混合膜Fe+Sが形成されたチタン板Tiは、カーボンによって形成されたカーボンサセプターとも称されるカーボンブロックCに固定される。カーボンブロックCの内部空間には硫黄Sが入れられており、形成された混合膜Fe+Sはこの空間に面して固定されている。そして、チタン板Tiが固定されたカーボンブロックCは、ヒータHを有して形成された加熱炉D内において摂氏500度にて1時間加熱される。なお、加熱時には加熱炉Dの内部の雰囲気は窒素N<sub>2</sub>の雰囲気とし、カーボンブロックCの内部も窒素N<sub>2</sub>の雰囲気とする。

【0011】これにより、鉄・硫黄混合膜Fe+Sが硫黄を含む雰囲気中で加熱されることとなるため、鉄・硫黄混合膜Fe+Sは、図5に示すように二硫化鉄膜FeS<sub>2</sub>に変化する。鉄・硫黄混合膜を窒素雰囲気単独で500°Cにて1時間加熱した場合には、硫黄の蒸気圧が大きいので二硫化鉄が生成される以前に硫黄が離脱してしまい、化学量論組成の二硫化鉄は得られないが、上記のように鉄・硫黄混合膜を硫黄とともに加熱した場合は、硫黄の離脱を補うだけの十分な硫黄蒸気圧があるため、二硫化鉄の成形の際における体積変化が少なくなり、形成された二硫化鉄膜の密着性が向上する。

【0012】なお、前記各基板に対する密着性が良い二硫化鉄薄膜を得るためには、鉄と硫黄の比率を1:(0.2~2)の範囲内とすることが望ましいが、上記の条件によって硫化を行うことにより、形成された二硫化鉄膜FeS<sub>2</sub>の組成は、鉄(Fe)33.5%, 硫黄(S)66.5%, 酸素(O)0% (測定可能値以下)となっている。すなわち、鉄:硫黄=約1:2の鉄・硫黄混合膜が形成されることとなるため、チタン板Tiに対してより密着性の良い二硫化鉄膜FeS<sub>2</sub>を得ることができる。

【0013】二硫化鉄を薄膜太陽電池の吸収層材料として用いることは文献等には記載されていたが、基板に対

する密着性の低さ等から現実にはあまり使用されていなかった。しかしながら、上記実施例のような工程によって製造すれば、迅速且つ大量にしかも安価に基板との密着性のよい二硫化鉄膜を製造することができるため、薄膜太陽電池の吸収材料として有効に用いることができる。なお、加熱を行う雰囲気は硫黄を含む雰囲気であればよくH<sub>2</sub>Sガス等を用いてもよい。

【0014】

【発明の効果】以上のように、本発明は、基板表面に鉄と硫黄の混合膜をメッキ形成する工程と、この混合膜がメッキされた基板を、硫黄を含む雰囲気中において所定温度で所定時間加熱する工程とから硫化鉄薄膜を製造することとしているため、形成された鉄膜を硫化させる場合に体積変化を緩和させることができる。これにより、基板に対して密着性のよい二硫化鉄薄膜を得ることができる。なお、混合膜をメッキ形成する工程を、鉄イオンとチオ硫酸イオンを含む電解液を用いた電気メッキ工程とすることにより、簡単に混合膜を得ることができる。さらに、硫黄を含む窒素雰囲気中で約摂氏500度の温度において約1時間熱処理を行うようにすれば、より体積変化が少なく、基板との密着性のよい二硫化鉄を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る硫化鉄膜の製造方法の工程を表す流れ図である。

【図2】上記製造方法における電気メッキ工程を表す模式図である。

【図3】上記製造方法において鉄と硫黄の混合膜が形成された状態を表す側面図である。

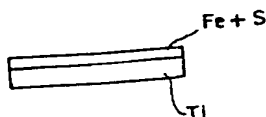
【図4】上記製造方法において上記混合膜を硫化させる加熱炉およびカーボンブロックの断面図である。

【図5】上記製造方法において基板上に二硫化鉄膜が形成された状態を表す側面図である。

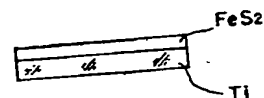
【符号の説明】

- S1 メッキ工程
- S2 加熱工程
- Ti チタン板
- C カーボンブロック
- D 加熱炉

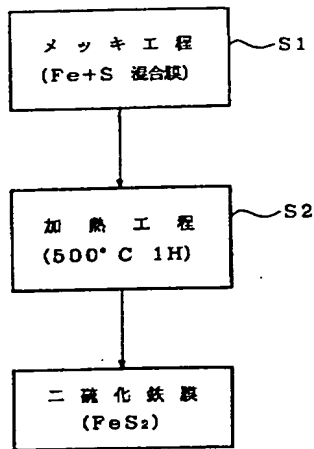
【図3】



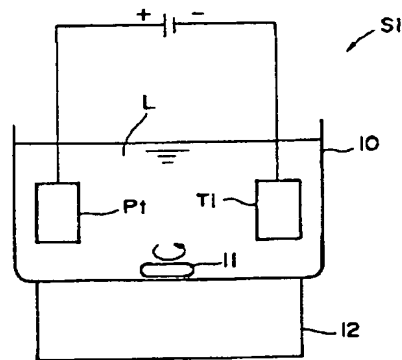
【図5】



【図 1】



【図 2】



【図 4】

